BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 35 051.5

Anmeldetag:

31. Juli 2002

Anmelder/Inhaber:

Siemens Aktiengesellschaft, München/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Bedampfung eines Trägers mit

einem Röntgenleuchtstoff

IPC:

G 01 TG 21 K, C 09 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. Dezember 2002

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

M/Auftrag

Nieticat

Beschreibung

Verfahren zur Bedampfung eines Trägers mit einem Röntgenleuchtstoff

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bedampfung eines Trägers mit einer Schicht eines nadelförmigen Röntgenleuchtstoffs mit wenigstens einem Alkalimetall.

- 10 Cesiumbromid dotiert mit Europium wurde in jüngster Vergangenheit als Speicherleuchtstoff entwickelt und erfolgreich mit entsprechenden Scannern für die Computed Radiography (CR) getestet, wie es beispielsweise in Proc. of SPIE, Vol. 4320 (2001), "New Needle-crystalline CR Detector" von Paul J. R.
- 15 Leblans et.al, Seiten 59 bis 67, beschrieben ist. Dabei ist es wichtig, dass der Dotant (Europium) in der zweiwertigen Form vorliegt, da der Leuchtstoff dann die gewünschte blaue Emission zeigt.
- Aus der WO 01/03156 Al ist bekannt, dass als zweiwertige Dotierungssubstanzen EuBr₂, EuCl₂, EuI₂ und EuF₂ eingesetzt werden können. Diese Stoffe sind jedoch schwer herstellbar und sind auch bei spezialisierten Chemieunternehmen nicht erhältlich. Ein weiterer Nachteil dieser Stoffe ist, dass sie leicht Hydratisieren. Solche hydratisierten Stoffe sind praktisch nicht verdampfbar, da beim Erhitzen des Materials im Verdampfer sich Wasser abspaltet und das Aufdampfmaterial aus dem Verdampfer geschleudert wird.
- Der WO 01/03156 A1 ist weiterhin zu entnehmen, dass auch dreiwertige Europiumhalogenide (Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid) für die Herstellung von CsBr: Eu²⁺ eingesetzt werden können. Jedoch ist aus der Literatur bekannt, dass auch die dreiwertigen Europiumhalogenide zur Hydratisierung neigen, wie am Beispiel des EuBr₃ in J. inorg. Nucl. Chem., 1070, Vol 32 "The preparation and some properties of Europium Bromides and hydrated Bromides" auf Seite 2156 beschrieben ist. Zudem

25

zersetzt sich EuB r_3 bereits bei niedrigen Temperaturen (390°C) zu EuB r_2 und B r_2 , so dass beim Hochheizen im Vakuum schädliches Brom (Mensch und Material) entstehen würde, wie dies Gmelins Handbuch, Band 39, auf Seite 71 zu entnehmen ist.

Aus der WO 01/03156 A1 ist ebenfalls bekannt, dass auch dreiwertige Europiumoxyhalogenide (Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid) für die Herstellung von CsBr : Eu²⁺ eingesetzt werden können. Ein großer Nachteil dieses eingesetzten EuOBr ist, 10 dass der Dotierstoff aus dreiwertigem Europium besteht und beim Verdampfen zusammen oder getrennt mit dem Cesiumbromid das gewünschte zweiwertige Europium erst entsteht. Als Folge dieser chemischen Reaktion entsteht Brom, welches nicht nur gefährlich für den Menschen, sondern sich auch äußerst ag-15 gressiv gegenüber den in den Verdampfungsanlagen verwendeten Materialien verhält. Insbesondere die Einbauten aus nicht rostfreiem Stahl, das Verdampferschiffchen und das Pumpsystem wie Turbopumpe und Vorpumpe setzen eine Oxidschicht an, bzw. 20 zersetzen die eingesetzten Vorpumpenöle.

Als weiterer Nachteil des EuOBr ist, dass die Europiumkonzentration sowohl innerhalb einer Schicht in Substratnähe oder Oberflächennähe als auch von Bedampfung zu Bedampfung sehr unterschiedlich ist, insbesondere dann, wenn EuOBr aus dem Vorrat verdampft wird. Aus dem Vorrat verdampfen bedeutet, dass einmalig EuOBr eingefüllt wird und für jede Bedampfung nur CsBr nachgefüllt wird.

- 30 Wie aus der Darstellung zu entnehmen ist, enthält die Schicht im Mittel am Anfang der Bedampfung weniger Europium. Gegen Ende der Bedampfung ist dagegen im Mittel mehr Europium in der Schicht.
- 35 Ein Hauptgrund für die starke Streuung der Europium-Werte sind die Prozesse, die beim Verdampfen des EuOBr ablaufen, wie sie in dem Artikel "Preparation and Vaporization Thermo-

dynamics of Europium Oxide Bromides" von Haschke et.al in Journal of the American Chemical Society, July 29, 1970, Seiten 4550 bis 4553 beschrieben sind:

5 4 EuOBr (fest) \rightarrow Eu₃O₄Br (fest) + EuBr₂ (gasf.) + Br(gasf.) 3 Eu₃O₄Br (fest) \rightarrow 4 Eu₂O₃ (fest) + EuBr₂ (gasf.) + Br(gasf.)

als Gesamtreaktion:

- 10 12 EuOBr (fest) \rightarrow 4 Eu₂O₃ (fest) + 4 EuBr₂ (gasf.) + 2Br₂ (gasf.)
- Wie zu erkennen ist, setzt sich die thermische Zersetzungsreaktion aus zwei Stufen zusammen. Solche zweistufigen Prozesse

 15 haben im allgemeinen unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten und somit unterschiedliche Verdampfungsraten zur Folge. Je nachdem wie viel von welche Komponente im Verdampfungsrückstand von aufeinanderfolgenden Bedampfungen noch
 vorhanden ist, sind die daraus resultierenden Eu-Konzentra20 tionen in der kondensierten CsBr:Eu-Schicht sehr verschieden.
 Neben Resten von CsBr sind sowohl EuOBr, als auch Eu₃O₄Br
 feststellbar, jedoch kein EuBr₂. Bei aufeinanderfolgenden Bedampfungen wechselt dieses Verhältnis sehr stark.
- Die starken Eu-Konzentrationsschwankungen sind wahrscheinlich auch ein Grund, weshalb die Eu-Konzentration einer CsBr:Eu-Schicht in der WO 01/03156 A1 mit 10⁻³ mol% bis 5 mol% sehr weit gefasst und nicht präzisiert ist. Zumal bekannt ist, dass sehr hohe Dotierstoffkonzentrationen in Leuchtstoff-schichten sich negativ auf das Nachleuchtverhalten des Leuchtstoffes auswirken. In Tabelle 1 wird am Beispiel CsBr dotiert mit EuBr₂ aus EuBr₃ gezeigt, dass bereits ab 0,3% Europium (3000 ppm) im CsBr ein deutliches unerwünschtes Nachleuchten festzustellen ist.

25

Tabelle 1: Nachleuchten von Eu-Dotierungen von CsBr mit EuBr3

Konzentra-	Abkling-	An-	Abkling-	An-	Abkling-	Anteil
tion	zeit	teil	zeit	teil	zeit	
(Mol %)	(ns)		(μs)		(ms)	
0,01	800	100	<u> </u>	0	_	0
0,1	800	100	_	0	_	0
0,3	575	44	20	34	2.6	23
11	650	53	8,7	36	1,2	11
3	630	90	18	10	_	0

Andererseits haben niedrige Eu-Konzentrationen von ca. 100 ppm in der CsBr:Eu-Schicht eine deutlich reduzierte Lichtausbeute gegenüber Schichten von >150 ppm.

Ein weiterer Nachteil von EuOBr ist, dass es an Luft Wasser aufnimmt wie dies Gmelins Handbuch, Band 39, Seite 82 zu entnehmen ist. Eine Lagerung des Aufdampfmaterials an Luft ist somit nicht möglich, da sonst die obengenannten für EuBr₂ beschriebenen Probleme beim Verdampfen auftreten.

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, ein Verfahren der eingangs genannten Art derart auszubilden, dass leicht auszuführen ist, in dessen Verlauf kein hygroskopischer Stoff entsteht und man einen gleichmäßigen Röntgenleuchtstoff erhält.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass wenigstens ein Eu₃O₄-Halogenid gleichzeitig mit wenigstens einem Alkalihalogenid verdampft und auf dem Träger aufgedampft wird, so dass man eine gleichmäßige Europium-Dotierung von Alkalihalogeniden erhält.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das Europium(III) - Oxy-Halogenid in einem Verdampfer aus Molybdän verdampft wird.

10

In vorteilhafter Weise liegt bei der Zusammenverdampfung des Alkalihalogenid mit dem Europium(III)-Oxy-Halogenid das Verhältnis zwischen der Eu-Konzentration der Alkalihalogenid-Schicht in Substratnähe zur Oberflächennähe reproduzierbar zwischen einem Faktor von 0,4 und 1,2, vorzugsweise zwischen 0,6 bis 0,8.

Erfindungsgemäß kann als Europium(III)-Oxy-Halogenid Eu_3O_4Hal eingesetzt werden, wobei Hal wenigstens ein Halogenid aus der Gruppe F, Cl, Br und I ist.

- Als Aufdampfmaterial für die gewünschte Europium-Dotierung in zweiwertiger Form für Alkalihalogenide wird vorzugsweise Eu₃O₄Br verwendet. Dieses Europiumoxybromid zerfällt beim

 Verdampfen in Eu₂O₃, EuBr₂ und Br₂. Eu₃O₄Br ist nicht hygroskopisch, lässt sich also leicht verdampfen und wochenlang an Luft lagern (siehe auch Gmelins Handbuch, Band 39, Seite 85).
- Als weiterer Vorteil hat sich erwiesen, dass die Freisetzung von EuBr₂ bei der Herstellung aus Eu₃O₄Br während des Bedampfungsprozesses viel gleichmäßiger ist, als im Falle der Herstellung aus dem bisher verwendeten EuOBr. Dies liegt darin begründet, dass der Reaktionsprozess beim EuOBr zweistufig mit jeweils dem Endprodukt EuBr₂ ist, während der thermische Zerfallsprozess bei Eu₃O₄Br nur über eine Stufe, d.h. kontinuierlich erfolgt. Es ist im Rückstand des Verdampfungsmaterials neben Eu₃O₄Br nach dem Bedampfungsprozess nur Eu₂O₃ nachweisbar.
- Bei der Zusammenverdampfung von CsBr mit Eu₃O₄Br ist das Verhältnis zwischen der Eu-Konzentration der CsBr-Schicht in Substratnähe zur Oberflächennähe reproduzierbar zwischen Faktor 0,4 und 1,2, typischerweise Faktor zwischen 0,6 bis 0,8.
- Da sich beim Verdampfen von dreiwertigen Europiumverbindungen, also auch beim ${\rm Eu_3O_4Br}$, Brom entwickelt, sind Verdampfer aus Graphit, Eisen etc. nicht geeignet. Für das Zusammenver-

35

6

dampfen des Alkalihalogenids (z.B. CsBr) mit $\mathrm{Eu_3O_4Br}$ hat sich Molybdän herausgestellt, da die Bromide thermisch stabil sind und nicht mitverdampfen, was beispielsweise im Falle von Tantal und Cobalt zum Einfärben der Schicht führen kann. Die Molybdän-Bromide sind als schwarzer Belag auf der Oberfläche des Verdampfers sichtbar.

Was für hier für das CsBr beschrieben worden ist, gilt auch für andere Alkalihalogenide (z.B. CsCl, CsI, RbBr, RbCl, RbI). Statt ${\rm Eu_3O_4Br}$ können auch die entsprechenden Fluoride, Chloride und Iodide eingesetzt werden.

In vorteilhafter Weise kann das Alkalihalogenid wenigstens ein Alkalimetall aus der Gruppe Na, K, Rb und Cs und wenigstens ein Halogenid aus der Gruppe F, Cl, Br und I aufweisen.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren entsteht ein Röntgenleuchtstoff gemäß folgender Formel:

AB/C: EuD, E

wobei A ein Alkalimetall aus der Gruppe Na, K, Rb und Cs ist, B und C wenigstens ein Halogenid aus der Gruppe F, Cl, Br und I sind, wobei C gleich O sein kann, und D und E wenigstens ein Halogenid aus der Gruppe F, Cl, Br und I sind, wobei A, D und/oder E gleich sein können.

Vorzugsweise bildet der Träger mit der Schicht des nadelförmigen Röntgenleuchtstoffs eine Speicherleuchtstoffplatte.

Der Ersatz des EuOBr durch Eu₃O₄Br beim Zusammenverdampfen mit Alkalihalogeniden führt zu gleichmäßigerer Dotierung mit zweiwertigem Europium. Dies gilt sowohl innerhalb der Schicht, als auch von Schicht zu Schicht. Durch den Einsatz eines Molybdän-Verdampfers wird dabei verhindert, dass Bromide mitverdampfen und die CsBr:Eu-Schicht einfärben können.

Im Folgenden ist nur je ein Beispiel aller möglichen Kombinationen zwischen Absorber(n) und Dotant(en) angegeben. Der

25

30

35

Hauptbezug ist CsBr: Eu, als Ergebnis werden nur die Stoffbestandteile und nicht die Stöchiometrie angegeben.

- a) Zunächst werden 0,25 g Eu₃O₄Br und 249,75 g CsBr-Pulver in einen Verdampfer aus Molybdän eingefüllt. Die Materialien werden verdampft, es entsteht eine zweiwertigen Eu-Dotierung von CsBr ohne Verfärbung der Schicht. Diese durch das Aufdampfen nadelförmige CsBr: EuBr₂-Schicht kann bei Röntgenanregung als Leuchtstoff (Fluoreszenz) oder Speicherleuchtstoff (auslesbare Elektronen/Loch-Paare) für die Medizintechnik oder zerstörungsfreie Materialprüfung verwendet werden. (Beispiel für Eu-Oxybromid und Cesiumbromid, geringe Eu-Konzentration)
- 15 b) Zunächst werden 150 g Eu₃O₄Br und 350 g CsBr-Pulver in einen Verdampfer aus Molybdän eingefüllt. Die Materialien werden verdampft, es entsteht eine weiße CsBr: EuBr₂-Leuchtstoffschicht oder Speicherleuchtstoffschicht. (Beispiel für Eu-Oxybromid und Cesiumbromid, hohe Eu-Konzentration)
 - c) Zunächst werden 10 g ${\rm Eu_3O_4Br}$ und 290 g CsBr-Pulver in einen Verdampfer aus Molybdän eingefüllt. Die Materialien werden verdampft, es entsteht eine weiße CsBr: ${\rm EuBr_2}$ -Leuchtstoffschicht oder Speicherleuchtstoffschicht. (Beispiel für Eu-Oxybromid und Rubidiumbromid)
 - d) Zunächst werden 50 Eu $_3$ O $_4$ Cl und 450 g CsBr-Pulver in einen Verdampfer aus Molybdän eingefüllt. Die Materialien werden verdampft, so dass eine weiße CsBr : EuCl $_2$ -Leuchtstoffschicht oder Speicherleuchtstoffschicht entsteht. (Beispiel für ein Eu-Oxyhalogenid und Cesiumbromid)
 - e) Zunächst werden 12 g ${\rm Eu_3O_4Br}$, 3 g ${\rm Eu_3O_4I}$ und 595 g CsBr-Pulver in einen Verdampfer aus Molybdän eingefüllt. Die Materialien werden verdampft, es entsteht eine weiße CsBr:EuBr,I-Leuchtstoffschicht oder Speicherleuchtstoffschicht. (Beispiel für eine Eu-Oxybromid/halogenid-Mischung und Cesiumbromid)

15

25

- f) Zunächst werden 3 g ${\rm Eu_3O_4F}$, 7 g ${\rm Eu_3O_4Cl}$ und 390 g CsBr-Pulver in einen Verdampfer aus Molybdän eingefüllt. Die Materialien werden verdampft, so dass eine weiße CsBr:EuF,Cl-Leuchtstoffschicht oder Speicherleuchtstoffschicht entsteht. (Beispiel für eine Eu-Oxyhalogenid/halogenid-Mischung und ein Cesiumhalogenid)
- g) Zunächst werden 5 g Eu₃O₄Br, 150 g CsCl und 390 g CsBr 10 Pulver in einen Verdampfer aus Molybdän eingefüllt. Die Materialien werden verdampft, es entsteht eine weiße CsBr/Cl: EuBr₂-Leuchtstoffschicht oder Speicherleuchtstoffschicht. (Beispiel für ein Eu-Oxybromid und eine Cesiumbromid/halogenid-Mischung)
- h) Zunächst werden 30 g Eu₃O₄Br, 120 g RbBr und 350 g CsBr-Pulver in einen Verdampfer aus Molybdän eingefüllt. Die Materialien werden verdampft, es entsteht eine weiße Rb/CsBr: EuBr₂-Leuchtstoffschicht oder Speicherleuchtstoffschicht. (Beispiel für ein Eu-Oxybromid und eine Cesium/Rubidiumbromid-Mischung)
 - i) Zunächst werden 20 g $\rm Eu_3O_4Br$, 190 g RbI und 290 g CsBr-Pulver in einen Verdampfer aus Molybdän eingefüllt. Die Materialien werden verdampft, es entsteht eine weiße Rb/CsBr/I: $\rm EuBr_2$ -Leuchtstoffschicht oder Speicherleuchtstoffschicht. (Beispiel für ein $\rm Eu$ -Oxybromid und eine Cesium/Rubidiumbromidhalogenid-Mischung)
- j) Zunächst werden 8 g Eu₃O₄I, 12 g Eu₃O₄Cl, 150 g RbCl und 230 g CsBr-Pulver in einen Verdampfer aus Molybdän eingefüllt. Die Materialien werden verdampft, so dass eine weiße Rb/CsCl/Br:EuI,Cl-Leuchtstoffschicht oder Speicherleuchtstoffschicht entsteht. (Beispiel für eine Eu-Oxyhalogenid/halogenid-Mischung und eine Cesiumbromid/Rubidiumhalogenid-Mischung)

10

- k) Zunächst werden 20 ${\rm Eu_3O_4I}$ und 480 g RbBr-Pulver in einen Verdampfer aus Molybdän eingefüllt. Die Materialien werden verdampft, es entsteht eine weiße RbBr : ${\rm EuI_2}$ -Leuchtstoffschicht oder Speicherleuchtstoffschicht (Beispiel für ein Eu-Oxyhalogenid und Rubidiumbromid)
- 1) Zunächst werden 10 g ${\rm Eu_3O_4Br}$, 5 g ${\rm Eu_3O_4F}$ und 385 g RbBr-Pulver in einen Verdampfer aus Molybdän eingefüllt. Die Materialien werden verdampft, es entsteht eine weiße RbBr:EuBr,F-Leuchtstoffschicht oder Speicherleuchtstoffschicht (Beispiel für eine Eu-Oxybromid/halogenid-Mischung und Rubidiumbromid)
- m) Zunächst werden 30 g Eu₃O₄I, 20 g Eu₃O₄Cl und 450 g RbBr-Pulver in einen Verdampfer aus Molybdän eingefüllt. Die Materialien werden verdampft, es entsteht eine weiße RbBr:EuI,Cl-Leuchtstoffschicht oder Speicherleuchtstoffschicht. (Beispiel für eine Eu-Oxyhalogenid/halogenid-Mischung und ein Rubidiumhalogenid)
- 20 n) Zunächst werden 5 g Eu₃O₄Br, 180 g RbI und 415 g RbBr-Pulver in einen Verdampfer aus Molybdän eingefüllt. Die Materialien werden verdampft, es entsteht eine weiße RbBr/I: EuBr₂-Leuchtstoffschicht oder Speicherleuchtstoffschicht. (Beispiel für ein Eu-Oxybromid und eine Rubidiumbromid/halogenid-Mischung)
- o) Zunächst werden 10 g Eu₃O₄I, 20 g Eu₃O₄F, 165 g RbCl und 305 g RbI-Pulver in einen Verdampfer aus Molybdän eingefüllt. Die Materialien werden verdampft, es entsteht eine weiße
 RbI/Cl:EuI,F-Leuchtstoffschicht oder Speicherleuchtstoffschicht. (Beispiel für eine Eu-Oxyhalogenid/halogenid-Mischung)

20

30

Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Bedampfung eines Trägers mit einer Schicht eines nadelförmigen Röntgenleuchtstoffs mit wenigstens einem Alkalimetall, bei dem wenigstens ein Europium(III)-Oxy-Halogenid gleichzeitig mit wenigstens einem Alkalihalogenid verdampft und auf dem Träger aufgedampft wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch ge kennzeich net, dass das Europium(III)-Oxy-Halogenid in einem Verdampfer aus Molybdän verdampft wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dad urch gekennzeichnet, dass bei der Zusammenver15 dampfung des Alkalihalogenid mit dem Europium(III)-Oxy-Halogenid das Verhältnis zwischen der Eu-Konzentration der Alkalihalogenid-Schicht in Substratnähe zur Oberflächennähe reproduzierbar zwischen einem Faktor von 0,4 und 1,2, vorzugsweise zwischen 0,6 bis 0,8 liegt.
 - 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, da-durch gekennzeichnet, dass als Europium(III)-Oxy-Halogenid ${\rm Eu_3O_4Hal}$ eingesetzt wird, wobei Halwenigstens ein Halogenid aus der Gruppe F, Cl, Br und I ist.
 - 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, da-durch gekennzeichnet, dass das Alkalihalogenid wenigstens ein Alkalimetall aus der Gruppe Na, K, Rb und Cs und wenigstens ein Halogenid aus der Gruppe F, Cl, Br und I aufweist.
 - 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, da durch gekennzeichnet, dass ein Röntgenleuchtstoff gemäß folgender Formel entsteht:
- AB/C:EuD,E

 wobei A ein Alkalimetall aus der Gruppe Na, K, Rb und Cs ist,

 B und C wenigstens ein Halogenid aus der Gruppe F, Cl, Br und

I sind, wobei C gleich O sein kann, und D und E wenigstens ein Halogenid aus der Gruppe F, Cl, Br und I sind, wobei A, D und/oder E gleich sein können.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger mit der Schicht des nadelförmigen Röntgenleuchtstoffs eine Speicherleuchtstoffplatte bildet.

Zusammenfassung

Verfahren zur Bedampfung eines Trägers mit einem Röntgenleuchtstoff

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bedampfung eines Trägers mit einer Schicht eines nadelförmigen Röntgenleuchtstoffs mit wenigstens einem Alkalimetall, bei dem wenigstens ein Europium(III)-Oxy-Halogenid, beispielsweise Eu_3O_4Hal ,

10 gleichzeitig mit wenigstens einem Alkalihalogenid in einem Verdampfer aus Molybdän verdampft und auf dem Träger aufgedampft wird, wobei Hal wenigstens ein Halogenid aus der Gruppe F, Cl, Br und I ist. Vorzugsweise liegt das Verhältnis zwischen der Eu-Konzentration der Alkalihalogenid-Schicht in

15 Substratnähe zur Oberflächennähe reproduzierbar zwischen einem Faktor von 0,4 und 1,2, vorzugsweise zwischen 0,6 bis 0,8.